

DERWENT-ACC-NO: 1994-336094

DERWENT-WEEK: 199442

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Nickel electrode for alkaline storage batteries -
includes nickel hydroxide as active material of positive
electrode to which copper, silver, its compound and
cobalt oxide are added

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (2):

During charging and discharging of the battery there is a uniform solid phase reaction in the nickel electrode with nickel hydroxide forming NiOOH which is in beta type (betaNiOOH) and gamma type (gammaNiOOH). The gamma type is responsible for swelling of the nickel electrode.

FAST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-260166

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/32
4/52

識別記号

庁内整理番号

8520-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-69323

(22)出願日 平成5年(1993)3月3日

(71)出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号

(72)発明者 綿田 正治

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72)発明者 松村 勇一

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72)発明者 三宅 登

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

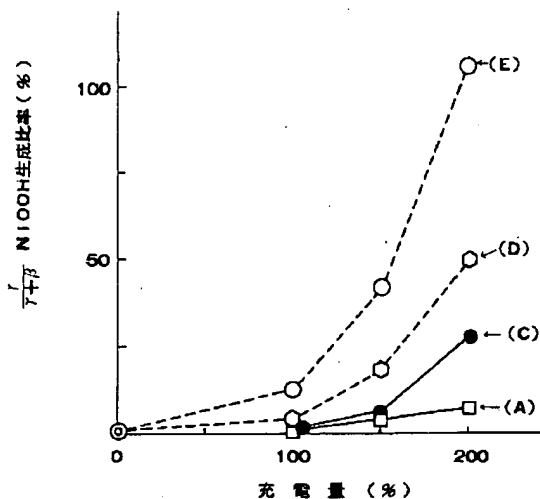
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極

(57)【要約】

【目的】 利用率が高く、電極膨潤を防止した長寿命で、かつ高温性能の優れた無公害なアルカリ蓄電池用ニッケル電極を提供することを目的とする。

【構成】 正極の主活物質である水酸化ニッケルにI b族の遷移元素である銅、銀あるいはその化合物を含有し、かつコバルト化合物を混合させたことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極とすることにより、上記目的を達成できる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極の主活物質である水酸化ニッケルにIb族の遷移元素である銅、銀あるいはその化合物を含有し、かつコバルト化合物を混合させたことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項2】 前記コバルト化合物が、 CoO 、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 又は $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ である請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項3】 前記Ib族の遷移元素の含有量が、1～10重量%であり、該元素が水酸化ニッケルの結晶中で固溶状態にある請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項4】 前記Ib族の化合物が、酸化物あるいは水酸化物である請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項5】 Ib族の遷移元素以外にコバルトが水酸化ニッケルの結晶中で固溶状態にある請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ニッケル・カドミウム電池やニッケル金属水素化物電池等に用いられるアルカリ蓄電池用ニッケル電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ニッケル電極の理想的な充放電反応は放電生成物を水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ とし、充電生成物をオキシ水酸化ニッケル NiOOH とする均一固相反応であり、ニッケルの酸化値は充放電に伴い2価($\text{NiO}_{1.0}$)と3価($\text{NiO}_{1.5}$)の間を連続的に変化する。また、オキシ水酸化ニッケルには β 型($\beta\text{-NiOOH}$)と γ 型($\gamma\text{-NiOOH}$)が存在し、 γ 型は β 型よりも低密度な酸化物であるために、 γ 型の生成はニッケル電極の膨潤(電極厚みの増大)の原因となることが知られている。

【0003】ニッケル電極の活物質の利用率は、オキシ水酸化ニッケル($\text{NiO}_{1.5}$)がどの程度放電されるか、即ちその放電深度によって通常決定される。その理由は、充電過程ではオキシ水酸化ニッケルがある程度の導電性を持つために容易に $\text{NiO}_{1.5}$ まで酸化されるのに対して、放電過程では、水酸化ニッケルが絶縁物であるために放電末期に急激に導電性が低下し、 $\text{NiO}_{1.0}$ まで深く放電するのが非常に困難となるためである。従来のニッケル電極では、放電深度を上げるために、ニッケル粉末やカーボン粉末などの導電助剤の添加や、金属粉末焼結体基板などが用いられている。しかしながら、従来最も導電性および集電性に優れていると言われるニッケル粉末焼結式電極においても、その放電深度は $\text{NiO}_{1.1}$ に留まり、利用率も80%である。また、高多孔度の金属多孔体基板に活物質を充填する非焼結式電極(ペースト式電極)においては、更に放電深

度は低下し50～60%の低い利用率を示すに留まるが、アルカリ溶液に可溶性コバルト化合物の添加によって、利用率の向上が計られている。

【0004】ニッケル電極の膨潤は、寿命の低下や電極間の短絡、電解液の偏在による容量低下などを引き起し、その原因は、前述のように、充電末期に生成する低密度な $\gamma\text{-NiOOH}$ にあることが知られている。従来、この $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を防止するために、カドミウムが水酸化ニッケルの結晶中に固溶状態で添加されていたが、最近では環境保全の観点から、亜鉛がカドミウムに替わる無害な代替元素として主に添加されている。

【0005】このように、ニッケル電極の実用化における重要な課題は、放電深度をより深くするための導電助剤の開発(利用率の向上)と電極膨潤の防止、即ち $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成防止のための無公害な添加剤の開発(長寿命化)にあるが、従来コバルト化合物と亜鉛の組合わせ以外に効果的なものは見出されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、利用率が高く、電極膨潤を防止した長寿命で、かつ高温性能の優れた無公害なアルカリ蓄電池用ニッケル電極を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のニッケル電極は、主活物質である水酸化ニッケルにIb族の遷移元素である銅、銀あるいはその化合物を含有し、かつコバルト化合物を混合させたことを特徴とするものである。前記の遷移元素は、その含有量が1～10重量%であり、水酸化ニッケルの結晶中で固溶状態にある。また、前記の化合物は酸化物あるいは水酸化物である。更に、Ib族の遷移元素以外にコバルトが水酸化ニッケルの結晶中で固溶状態にある。

【0008】

【作用】主活物質である水酸化ニッケルに添加されたコバルト化合物は、アルカリ電解液にコバルト錯イオン HCoO_2^{-1} として溶解・分散した後、水酸化ニッケル粒子表面に活性な水酸化コバルト被膜とし再析出する性質を持っており、その後の充電において、導電性のオキシ水酸化コバルト(CoOOH)に変化する。その結果、活物質粒子と集電体間が CoOOH の導電性ネットワークで微視的に接続されるために、放電深度が $\text{NiO}_{1.0}$ 付近まで可能となり、利用率を顕著に増大させる作用がある。

【0009】電極膨潤の原因である $\gamma\text{-NiOOH}$ は、電流密度が高くなる程に生成され易い。前記の一酸化コバルト添加剤による導電性ネットワークの形成は、利用率を向上させる以外にも、充電電流を均一に分散化するので、電流密度の不均一化に起因する $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を効果的に抑制する作用がある。しかしながら、電

極膨潤を完全に抑制するには、それ以外にも活物質自体の改質を必要とする。従来、水酸化ニッケルの結晶中へのII族元素（亜鉛、カドミウム、マグネシウム等）の固溶体添加は、活物質自体の $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を抑制することが知られているが、新たに、Ib族の遷移元素である銅、銀の水酸化ニッケルの結晶中への固溶体添加あるいはそれら化合物の添加によっても同様の作用があるのを見出した。

【0010】このように本発明によれば、Ib族の銅、銀およびコバルト化合物の相乗作用によって $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を抑制して電極膨潤を効果的に防止し、かつ活物質利用率の高く無公害なニッケル電極を得ることが可能となる。また、銅、銀は完全な固溶状態にない対極に析出するおそれもあるが、前記コバルト化合物が水酸化ニッケル粒子の表面に被膜を形成するので、そのおそれもない。

【0011】

【実施例】本発明の実施例を以下に説明する。本実施例の水酸化ニッケルは、硫酸ニッケルに硫酸銅あるいは硝酸銀の所定量を加えた水溶液に硫酸アンモニウムを添加してアンミン錯体とし、水酸化ナトリウム水溶液を激しく攪拌しながら滴下し、アルカリ度をpH11~13に制御することによって、銅あるいは銀を固溶した水酸化ニッケル粒子を析出成長させて作製し、タップ密度が約2g/mlの水酸化ニッケル粉末を得た。本実施例では、銅、銀の含有量はそれぞれ5重量%とした。同様に比較例として、無添加の水酸化ニッケル粉末を得た。

【0012】これら水酸化ニッケル粉末に一酸化コバルト粉末(CoO)を10重量%混合し、カルボキシメチルセルロースの増粘液にてペースト状とした後に、約9*30

表 1

電極種類 測定項目	本発明		比較例		
	電極(A)	電極(B)	電極(C)	電極(D)	電極(E)
活物質利用率(%)	98	96	96	56	58
ニッケル酸化値 (放電末期 NiO_x)	1.02	1.03	1.06	1.34	1.30

【0017】本発明の電極(A)と(B)および比較例(C)は、比較例(D)と(E)に対して高い利用率を示し、かつ、放電深度もニッケル酸化値1.0~1.1の深い領域まで達しているのがわかる。また、充電末期のニッケル酸化値の測定結果では、本発明電極(A)と(B)は1.5前後であるのに対して、比較例(D)と(E)では1.6以上の値を示し高次酸化物である $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を来した。比較例(C)においても少しその傾向が認められた。このように、活物質への*

*5%の多孔度のニッケル繊維多孔体基板に所定量充填して、乾燥・加圧を行い本発明のニッケル電極を得た。

【0013】ここで、銅あるいは銀を固溶体添加した水酸化ニッケル粉末に一酸化コバルト粉末を混合した活物質を充填した本発明のニッケル電極をそれぞれ電極

(A)と電極(B)とする。また、比較電極として、無添加の水酸化ニッケル粉末に一酸化コバルト粉末を混合した活物質を充填したものを電極(C)、銅を固溶体添加した水酸化ニッケル粉末のみを充填したものを電極(D)、無添加の水酸化ニッケル粉末のみを充填したものを電極(E)とする。

【0014】これら各種のニッケル電極の活物質の利用率および電極膨潤を調べるために、カドミウム電極を相手極としてセパレーターを介して開放形セルを構成し、6N水酸化カリウム水溶液の電解液中で充放電を行った。前記の一酸化コバルトによる均一な導電性ネットワークを形成させるために、電解液中にて3日間放置した後に初充電を行った。充電は0.1C率で公称容量の150%まで行い、放電は0.2C率で酸化水銀参照電極に対して0Vまでとした。また、5℃にて0.5Cの充電率で過充電を行い、電極膨潤の原因である $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成率にて評価した。 $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成率は、活物質の粉末X線回折にて計測した。

【0015】各種のニッケル電極の活物質利用率および放電末期のニッケル酸化値(NiO_x 式のX値)の測定結果を表1に示す。利用率は、水酸化ニッケルの充填量から計算した理論容量値に対する実際の放電容量値の比率として算出した。

【0016】

※酸化コバルト粉末の添加は、利用率の向上に対して必要不可欠であることがわかる。

【0018】次に、電極膨潤の原因である $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成率と充電量との関係を図1に示す。本発明電極(A)は、比較例に対して、過充電領域においても $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を効果的に抑制するのがわかる。 $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成防止の効果は、本発明電極(A)が最も優れており、次いで一酸化コバルト粉末を添加した比較例(C)、次いで銅を固溶体添加した水酸化ニッケル

NOT AVAILABLE COPY

5

粉末のみを充填した比較例(D)、次いで水酸化ニッケル粉末のみを充填した比較例(E)の順であった。また、電極(B)は電極(A)と同様であった。これらのことは、 γ -NiOOHの生成防止には、Ib族の遷移元素を水酸化ニッケルの結晶中に固溶体添加して活物質自体を改質し、かつ一酸化コバルト粉末の添加によって活物質間に導電性ネットワークを形成させることが重要であることを意味する。

【0019】尚、本実施例ではIb族の遷移元素の添加量を5重量%としたが、1~10重量%の範囲で効果を持つ。また、Ib族の遷移元素を固溶体添加した水酸化ニッケル粉末の替わりに、それらの化合物である酸化銅や酸化銀を一酸化コバルト粉末と共に添加しても、前記と同様の効果を得ることができる。

【0020】また、実施例ではコバルト化合物としてCoOを用いたが、他に α -Co(OH)₂又は β -Co(OH)₂を用いても同様の効果がある。

【0021】更に、前記と同様の方法にて銅とコバルトを同時に水酸化ニッケルの結晶中に固溶体添加した水酸化ニッケル粉末に一酸化コバルト粉末を添加して作製し

6

本発明のニッケル電極(F)を作製した。コバルトの含有量は3重量%とした。本発明電極(F)は、45℃の高温領域における利用率の低下が小さく、比較例(C)の63%(20℃の容量に対する比率)に対して、92%と高い値を示した。高温性能の向上には、Ib族の遷移元素とコバルトを同時に固溶体添加した水酸化ニッケル粉末が有効であることがわかる。

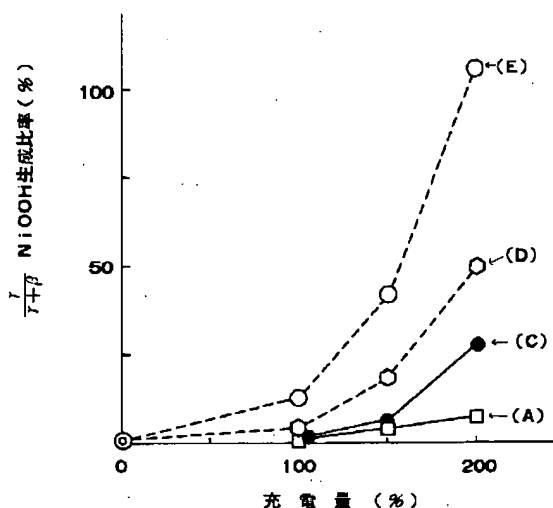
【0022】

【発明の効果】上述のように、本発明によれば、主活物質である水酸化ニッケルにIb族の遷移元素である銅、銀あるいはその化合物あるいはコバルトを同時に含有し、かつ一酸化コバルト粉末を混合させることによって、利用率が高く、電極膨潤を防止した長寿命で、かつ高温性能に優れた無公害なアルカリ蓄電池用ニッケル電極を提供することが出来るので、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明と比較例のニッケル電極における充電量と γ -NiOOHの生成比率の関係を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 押谷 政彦
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

BEST AVAILABLE COPY